

A
2
B
58

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Bepaling van chloride in gewas met behulp van de segmented flow autoanalyser.

C.P. Binda
C.W. van Elderen

december 1993

Intern verslag nr 26

2223065

A
2
B
58

INHOUDSOPGAVE

Pagina

1.	Inleiding	1
2.	Onderzoek	1
	2.1 Principe van de bepaling	1
	2.2 Apparatuur	2
	2.3 Ontwikkeling van de meetmethode	2
	2.4 Bepalingsgrens	2
	2.5 Dupliceerbaarheid	3
	2.6 Vergelijking methoden	4
3.	Samenvatting en conclusie	4
	Literatuur	5
	Figuren 1, 2 en 3	
	Bijlagen 1, 2 en 3	

1. INLEIDING

De verscherping van de norm met betrekking op het nitraatgehalte in groentegewassen heeft geleid tot intensivering van het onderzoek op dit terrein. In het onderzoek wordt getracht het nitraatgehalte in het gewas te verlagen door een hogere chloridegift. Door deze ontwikkeling is een groot monsteraanbod van gewasmateriaal ontstaan, waarin zowel nitraat als chloride bepaald moeten worden.

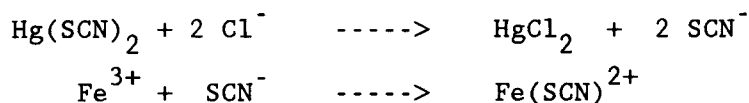
De huidige bepalingsmethode van chloride via een potentiometrische titratie [1] is tijdrovend, waardoor een groot aanbod van gewasmonsters niet snel te verwerken is. Een alternatief voor de huidige chloridebepaling kan een colorimetrische methode met behulp van een autoanalyser zijn. Nitraat wordt reeds bepaald met behulp van de segmented flow autoanalyser. Door beide analysemethoden te combineren zouden chloride en nitraat tegelijkertijd gemeten kunnen worden in hetzelfde extract.

In dit verslag wordt de opzet van de methode voor de segmented flow autoanalyser (sfa-methode) beschreven en vergeleken met de eerder genoemde potentiometrische methode.

2. ONDERZOEK

2.1 Principe van de bepaling

De bepaling van chloride in water en waterige extracten met behulp van de sfa-methode is gebaseerd op de volgende reactie :



Het thiocynaat-ion wordt vrijgemaakt uit kwik-thiocynaat onder vorming van het niet geioniseerde, maar wel oplosbare kwikchloride. Wanneer ijzer(III)ionen aanwezig zijn in de oplossing wordt met het vrije thiocynaation het sterk rood gekleurde ijzer(III)thiocynaatcomplex gevormd waarvan dan de concentratie evenredig is aan de chlorideconcentratie. Het gevormde complex wordt spektrofotometrisch bepaald bij 490 nm. Omdat kwikthiocynaat slecht oplosbaar is in water wordt methanol als oplosmiddel gebruikt. Toegevoegd salpeterzuur aan de reagensoplossing moet de reductie van Fe^{3+} naar Fe^{2+} en mogelijke vorming van Fe(OH)_3 tegen gaan.

De boven omschreven methode is in de literatuur [2] bekend als vrijwel storingsvrij. De enige storing die kan optreden is de troebeling van het kleurreagens, waardoor een te grote absorptie bij de meting kan ontstaan. Door filtratie van het reagens alvorens de analyse te beginnen kan dit probleem gemakkelijk voorkomen worden.

2.2 Apparatuur

Autoanalyzer, bestaande uit :

- Skalar monsterwisselaar 1000
- Skalar module houder 5100
- Skalar peristaltische pomp 2005
- Skalar Chloride module (No.27244)
het flowschema is opgenomen in bijlage 2.
- Skalar fotometer 6000, twee kanaals
- Skalar lineaire recorder 7021
- Skalar datasysteem SA 8504, 4 kanaals
- Printer, Star DP 8240.

2.3 Ontwikkeling van de meetmethode

Naar aanleiding van het door de fabrikant opgegeven meettrajekt is een standaardlijn van 2 - 10 mmol Cl/l gemeten, waarvan de ijkcurve is weergegeven in figuur 1. De te verwachten chlorideconcentraties in de gewasmonsters bij een inzetverhouding van 1 : 50 zullen echter vaak hoger dan 10 mmol Cl/l liggen, zodat tevens een standaardlijn van 2 - 20 mmol Cl/l is gemeten. Deze ijkcurve is weergegeven in figuur 2.

Beide standaardlijnen bleken goed lineair over het gehele meettrajekt, zodat gekozen is voor de standaardlijn tot 20 mmol Cl/l, ondanks de grote absorptantie van de hoogste standaard. Nadeel van het werken met een uitgebreide standaardreeks is de afname van de precisie van de methode. Dit is echter niet zo bezwaarlijk, omdat er bij het gewas-onderzoek uitsluitend met duplo-bepalingen wordt gewerkt. Gekozen is voor de standaarden 5, 10 en 20 mmol Cl/l. Als controlestandaard is gekozen voor 15 mmol Cl/l.

2.4 Bepalingsgrens

Om de bepalingsgrens vast te stellen zijn 6 standaard oplossingen tien maal gemeten, waarna de standaardafwijking en de bepalingsgrens berekend zijn. De verhouding van de opeenvolgende standaarden bedroeg telkens 1 : 2. De gemeten waarden moeten in overeenstemming zijn met deze verhouding. Wanneer dit niet het geval is, is de concentratie van de standaard te laag, dus onder de bepalingsgrens, en moeten oplossingen met een hogere concentratie gekozen worden. De resultaten van de metingen zijn gegeven in tabel 1. De bepalingsgrens wordt berekend volgens :

$$\text{bepalingsgrens} = \frac{\text{concentratie standaard} * \text{standaard afwijking} * 2}{\text{gemeten standaard}}$$

Tabel 1. Bepalingsgrens van de chloridebepaling met behulp van de cf-methode. De gemiddelde meetwaarde (m), standaardafwijking (s) en variatiecoëfficiënt (vc) voor n = 10.

standaard mmol Cl/l	m mmol Cl/l	s mmol Cl/l	vc %	bep.grens mmol Cl/l
0,20	0,14	0,029	20,7	0,08
0,40	0,24	0,037	15,4	0,12
0,80	0,58	0,014	2,41	0,04
1,60	1,47	0,061	4,15	0,13
3,20	3,14	0,020	0,64	0,04
6,40	6,38	0,041	0,64	0,08

Uit de gegevens van tabel 1 blijkt dat de meetwaarde bij 1,60 mmol Cl/l evenredig met de standaardconcentratie toe neemt. De berekende bepalingsgrens geeft echter een waarde van ca 0,1 mmol Cl/l aan. Dit is een aanwijzing dat in het ondergebied van de methode, concentraties kleiner dan 1 mmol Cl/l, de standaardlijn niet geheel lineair is of niet door het nulpunt loopt. Ook moet rekening worden gehouden met de variatiecoëfficiënt die voor waarden beneden de 1 mmol Cl/l snel te hoog wordt om een betrouwbare analyse te garanderen. De absolute bepalingsgrens voor de methode is gesteld op 0,2 mmol Cl/l, hetgeen overeenkomt met 10 mmol Cl/kg voor gewasmonsters, bij de toegepaste inzetverhouding van 1 : 50. Voor gewasmonsters met gehalten lager dan 50 mmol Cl/kg is de methode wat minder betrouwbaar. In praktijk komen deze lage waarden zelden voor, zeker wanneer gewerkt gaat worden met een verhoogde chloridegift en/of een hogere chloridetolerantie in de voedingsoplossingen.

2.5 Dupliceerbaarheid

In 25 luchtdroge gewasmonsters is na 1 : 50 extractie met water het chloridegehalte in duplo bepaald volgens de sfa-methode. Uit deze gegevens is de dupliceerbaarheid van de methode berekend. De gevonden analysecijfers zijn in twee klassen verdeeld, te weten 0-200 mmol Cl/kg en 200-1000 mmol Cl/kg. De afzonderlijke meetresultaten zijn opgenomen in bijlage 1 en de resultaten van de berekening van de dupliceerbaarheid zijn opgenomen in tabel 2.

Tabel 2. Resultaten bepaling dupliceerbaarheid. Het aantal waarnemingen per klasse (n), gemiddelde meetwaarde (m), standaardafwijking tussen duplowaarnemingen (s) en de variatiecoëfficiënt (vc).

klasse mmol Cl/kg	n	m mmol Cl/kg	s mmol Cl/kg	vc %
10-200	14	110	3,8	3,5
200-1000	11	423	6,5	1,5

De gevonden standaardafwijking tussen de duplowaarnemingen is dermate laag, dat gesproken kan worden van een goede dupliceerbaarheid van de methode. De variatiecoëfficiënt voor de lage klasse is iets groter dan van de hoge klasse monsters. Dit is normaal omdat de meetfout (afleesfout) over het gehele meettraject, afgezien van concentraties lager dan 1 mmol Cl/l, vrijwel constant is. De iets grotere spreiding van de hoge klasse resultaten ontstaat door de extractiemethode. De gevonden resultaten geven aan dat de opgezette sfa-methode voldoende betrouwbaar is over het toegepaste meettraject.

2.6 Vergelijking methoden

Voor de vergelijking van de sfa-methode met de titratie-methode zijn 25 luchtdroge gewasmonsters, met een grote diversiteit aan herkomst, volgens de opgestelde voorschriften (bijlagen 2 en 3) gemeten. Alle waarnemingsresultaten zijn weergegeven in bijlage 1.

Uit de gevonden meetresultaten is het volgende lineaire verband tussen beide methoden berekend :

$$Y = 1,0 * X + 3,4 \quad , \quad r = 0,999$$

waarin : Y = sfa-methode en X = titratie-methode

Uit de gevonden relatie blijkt dat de overeenkomst tussen deze twee methoden zeer goed is. De correlatiecoëfficiënt (r) van de vergelijking is met 0,999 buitengewoon hoog. Alleen in het ondergebied van de methode, monsters met gehalten lager dan 100 mmol Cl/kg, kunnen de waarden verkregen met de sfa-methode iets te laag (intercept 3,4) ten opzichte van de titratie-methode uitkomen. In dit gebied komen dan ook incidenteel de grootste relatieve verschillen voor.

3. SAMENVATTING EN CONCLUSIE

De opgezette bepalingmethode voor chloride in gewas met behulp van de segmented flow autoanalyser voldoet aan de gestelde eisen. In het betreffende meettraject, 1 - 20 mmol Cl/l, is een lineaire ijklijn en een goede dupliceerbaarheid voor monsters gevonden. De bepalingsgrens van de methode is vastgesteld op 0,2 mmol Cl/l hetgeen overeen komt met 10 mmol Cl/kg in gewasmonsters, bij een inzetverhouding van 1 : 50. Vergelijking van de analyseresultaten verkregen via de sfa-methode en met de titratie-methode geeft een lineair verband met een zeer hoge correlatiecoëfficiënt (0,999), waarbij alleen in het gebied lager dan 1 mmol Cl/l met de sfa-methode iets te lage waarden gevonden kunnen worden. De methode is betrouwbaar gebleken en de combinatie met de nitraatanalyse, in hetzelfde extract, geeft een duidelijke tijdswinst ten opzichte van de titratie-methode. Waarbij ook het chemicaliëngebruik voor de analyse behoorlijk is teruggebracht.

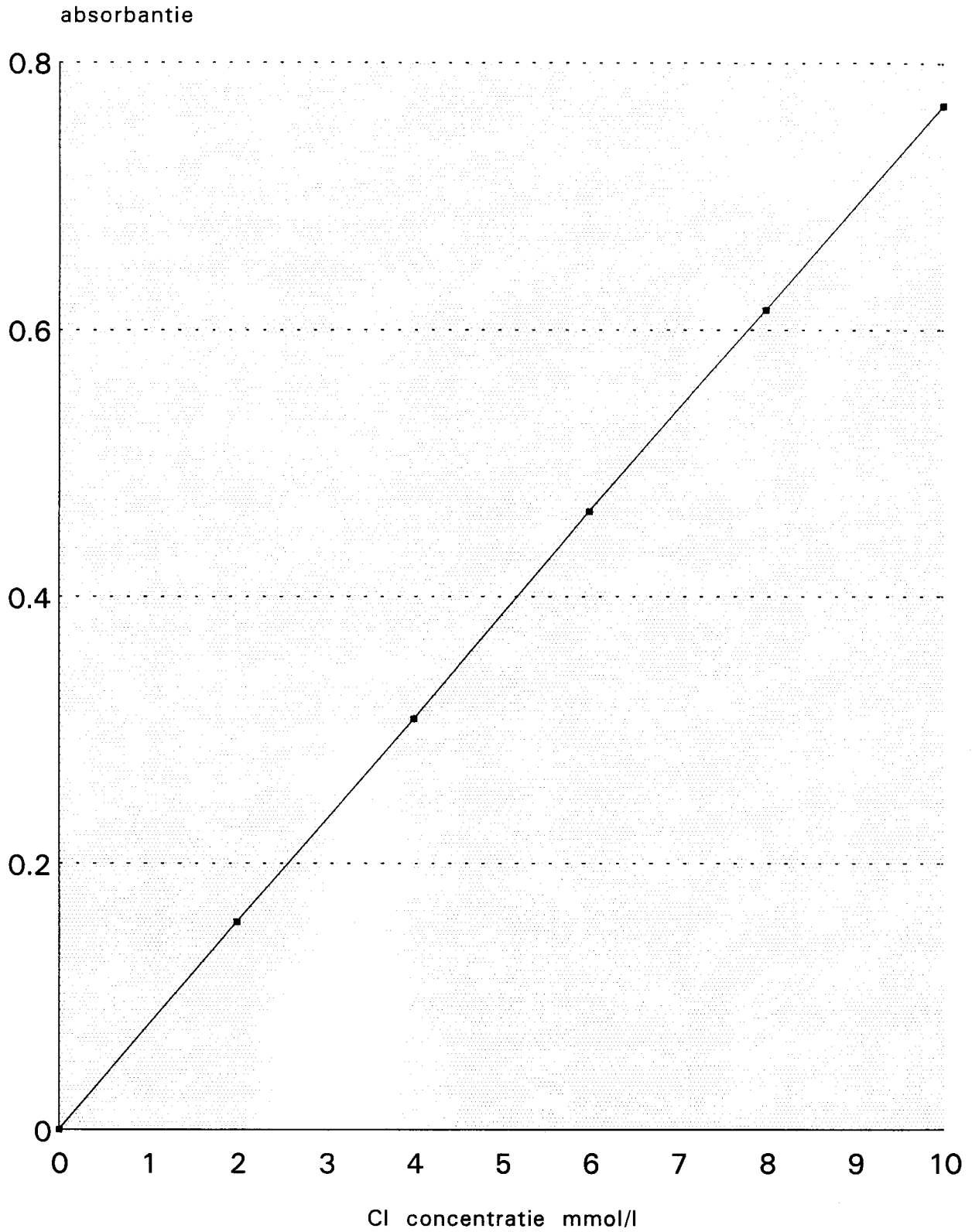
LITERATUUR

1. Woestijne, W.R. van de
Voorschriftenbundel analysemethoden gedroogd gewas. PTG. 1990.
2. Standard Methods for the examination of water and wastewater.
page 613-614. 14th ed. 1975.
3. Skalar Analytical. Handleiding chloridemodule, no. 27244, 1985.

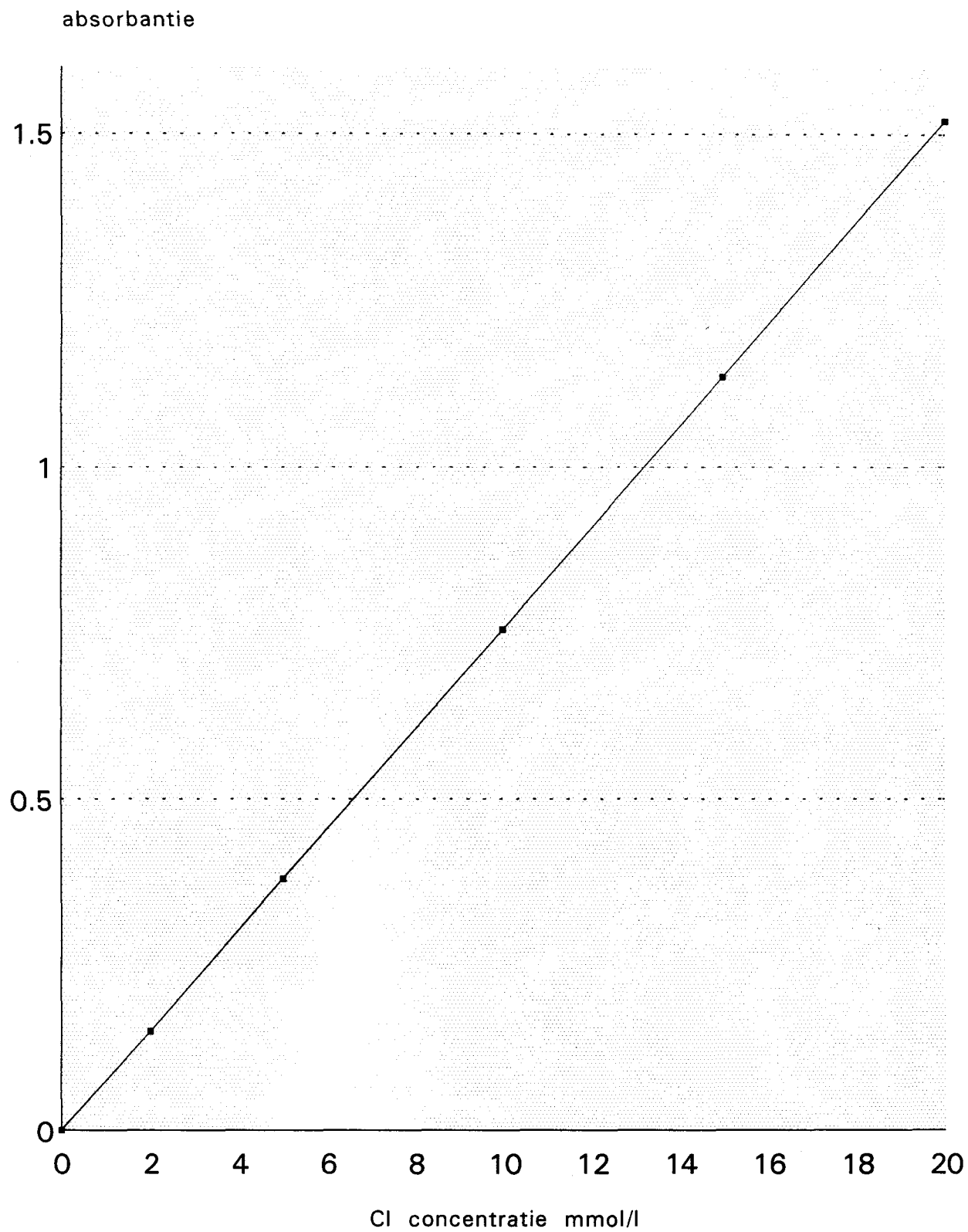
Bijlagen

1. Waarnemingsresultaten vergelijking sfa-methode met de titratie-
methode
Waarnemingsresultaten voor de bepaling van de dupliceerbaarheid
van de chloridebepaling met behulp van de sfa-methode.
2. Analysevoorschrift chloridebepaling in gewas met behulp van
potentiometrie.
3. Analysevoorschrift chloridebepaling in gewas met behulp van de
segmented flow autoanalyzer.

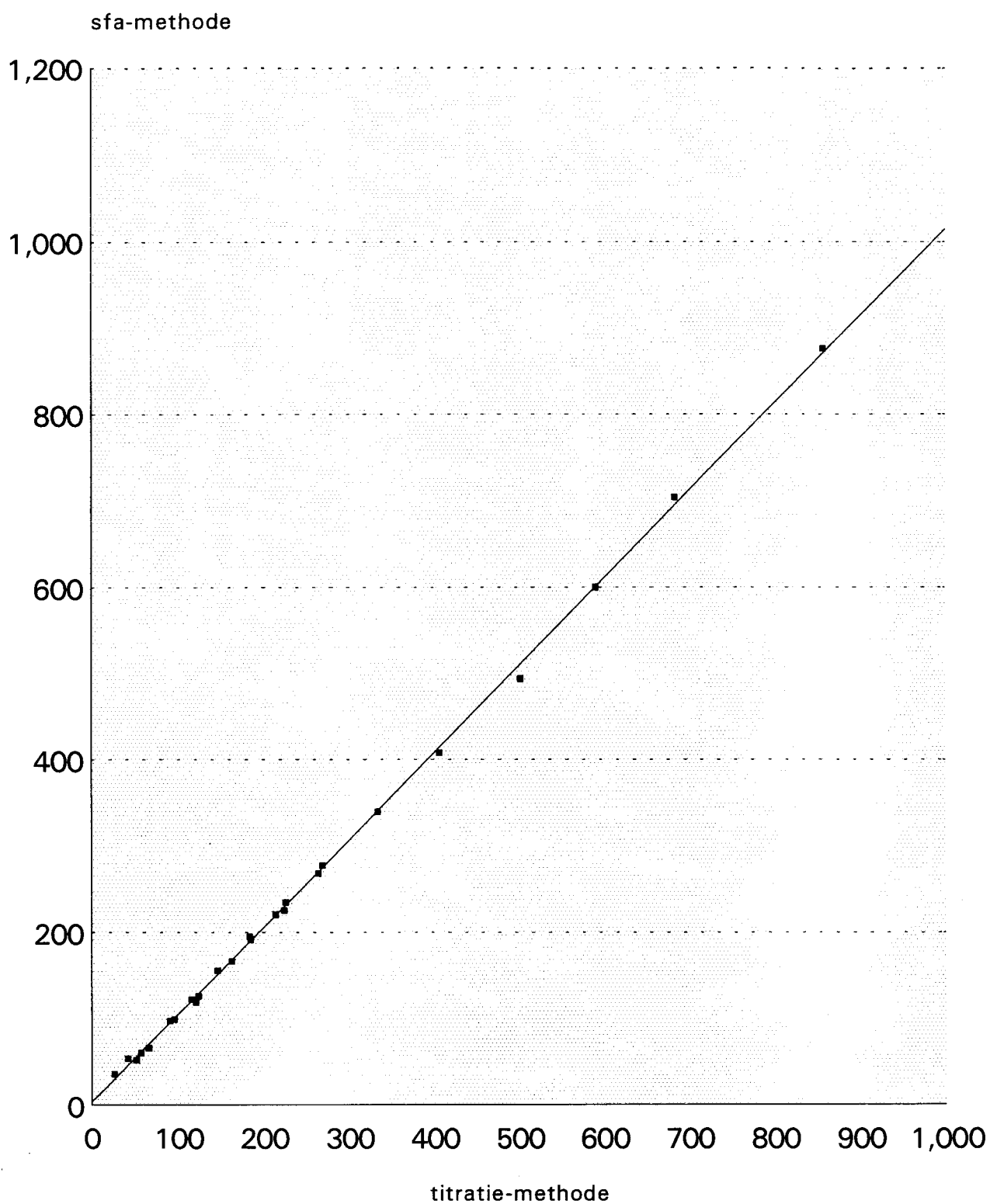
Figuur 1.
standaardreeks 0 - 10 mmol Cl/l



Figuur 2.
standaardreeks 0 - 20 mmol Cl/l



Figuur 3.
vergelijking methoden
relatie $Y = 1.0 X + 3.4$ $r = 0.999$



Waarnemingsresultaten vergelijking sfa-methode met de titratie-methode, uitgedrukt in mmol Cl/kg.

gewassoort	sfa	titratie
aubergineblad	54	42
auberginevrucht	60	57
gerberablاد	195	184
komkommerblad	97	91
lelietakken	167	163
paprikavruucht	36	26
paprikablاد	52	52
paprikasteel	119	121
radijsknol	192	185
veldsla	99	96
anjer	66	66
standaard 8602	126	124
standaard 8502	122	116
standaard S2	156	146
andijvie	876	858
chinese kool	340	334
chrysaंत	269	264
paksoi	408	406
radijsloof	600	591
rettichloof	494	502
rettichknol	221	214
sla	235	226
spinazie	278	269
standaard S4	226	224
standaard S5	704	684

Waarnemingsresultaten voor de bepaling van de dupliceerbaarheid van de chloridebepaling met behulp van de sfa-methode.

mmol Cl/kg 10-200		mmol Cl/kg 200-1000	
e	d	e	d
51	57	873	879
56	63	340	341
192	198	266	272
94	100	412	403
166	168	601	600
32	41	502	487
48	56	226	216
116	122	240	230
193	190	283	272
100	98	232	220
64	67	709	700
126	126		
122	123		
159	152		

3.05. CHLORIDEBEPALING IN GEWAS

3.05.1. Onderwerp.

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het chloridegehalte van gedroogd gewas met behulp van de continuous flow autoanalyser en colorimetrie.

3.05.2. Toepassing.

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten gedroogde gewasmonsters. In het algemeen kunnen chloridegehalten vanaf 10 mmol/kg luchtdroog gewas bepaald worden.

3.05.3. Principe.

Door extractie van het gewasmonster met water wordt chloride in oplossing gebracht. De bepaling met behulp van de autoanalyser is gebaseerd op het volgende principe : door vorming van niet-geïoniseerd maar wel oplosbaar kwikchloride wordt het thiocynaat-ion vrij gemaakt uit het kwikthiocynaat. Met het aanwezige ijzer(III)-ion vormt het vrije thiocynaat-ion een rood gekleurd complex dat gemeten wordt bij een golflengte van 490 nm.

3.05.4. Reagentia.

Salpeterzuur, 65 % geconcentreerd pa.

Brij-35, 30 % oplossing.

Methanol pa.

Salpeterzuur, 0,22 mol/l pa.

- verdun 15,8 ml salpeterzuur 65 % geconcentreerd pa. tot 1 liter met water en voeg toe 3 ml Brij-35 30 %.

Kleurreagens.

- los 945 mg kwik(II)thiocynaat op in 225 ml methanol en verdun tot ongeveer 800 ml met water. Voeg toe 7,1 ml salpeterzuur 65 % geconcentreerd pa. en 45,5 g ijzer(III)nitraat. Vul aan tot 1 liter met water.
- de oplossing 24 uur voor gebruik gereed maken.
- de oplossing vlak voor gebruik filtreren over S & S no. 1506.

Hoofdstandaardoplossing chloride, 1000 mmol/l Cl.

geschreven door : C.W. van Elderen

onderwerp : Cl-XX02

versie : 1

datum : 20-11-1992

voor akkoord :

pagina : 1 van 4

Standaardreeks : 0,0 - 5,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 mmol/l chloride

- de reeks als volgt bereiden :

0,0 mmol/l chloride	: pipetteer 0,00 ml	hoofdstandaardoplossing	
			in een maatkolf van 100 ml
5,0 mmol/l chloride	: pipetteer 0,50 ml		idem
10,0 mmol/l chloride	: pipetteer 1,00 ml		idem
15,0 mmol/l chloride	: pipetteer 1,50 ml		idem
20,0 mmol/l chloride	: pipetteer 2,00 ml		idem
vul aan tot 100,0 ml met water.			

De gehalten van de standaarden omgerekend naar mmol/kg droog gewas geeft :

- 0,0 mmol/l chloride = 0 mmol chloride per kg droog gewas
- 5,0 mmol/l chloride = 250 mmol chloride per kg droog gewas
- 10,0 mmol/l chloride = 500 mmol chloride per kg droog gewas
- 15,0 mmol/l chloride = 750 mmol chloride per kg droog gewas
- 20,0 mmol/l chloride = 1000 mmol chloride per kg droog gewas

De standaardreeks kan eventueel gecombineerd worden met elk van de nitraatstandaardreeksen. Hiertoe dient aan de respectievelijke chloridestandaarden tevens de gewenste hoeveelheid hoofdstandaardoplossing nitraat, 500 mmol/l NO_3 , te worden toegevoegd (zie voorschrift XX02, 3.13.4).

3.05.5. Apparatuur.

Autoanalyzer, bestaande uit :

- Skalar monsterwisselaar 1000
- Skalar module houder 5100
- Skalar pristaltische pomp 2005
- Skalar fotometer 6000
- Skalar chloride module, no. 27244
- Skalar lineaire recorder 7021
- Skalar datasysteem 8504
- Star printer DP 8240

3.05.6. Werkwijze.

3.05.6. a. voorbehandeling monsters.

- Extraheer de monsters met water volgens voorschrift 2.08.
- Gebruik de gefiltreerde extracten onverdund.

 geschreven door : C.W. van Elderen

onderwerp : C1-XX02

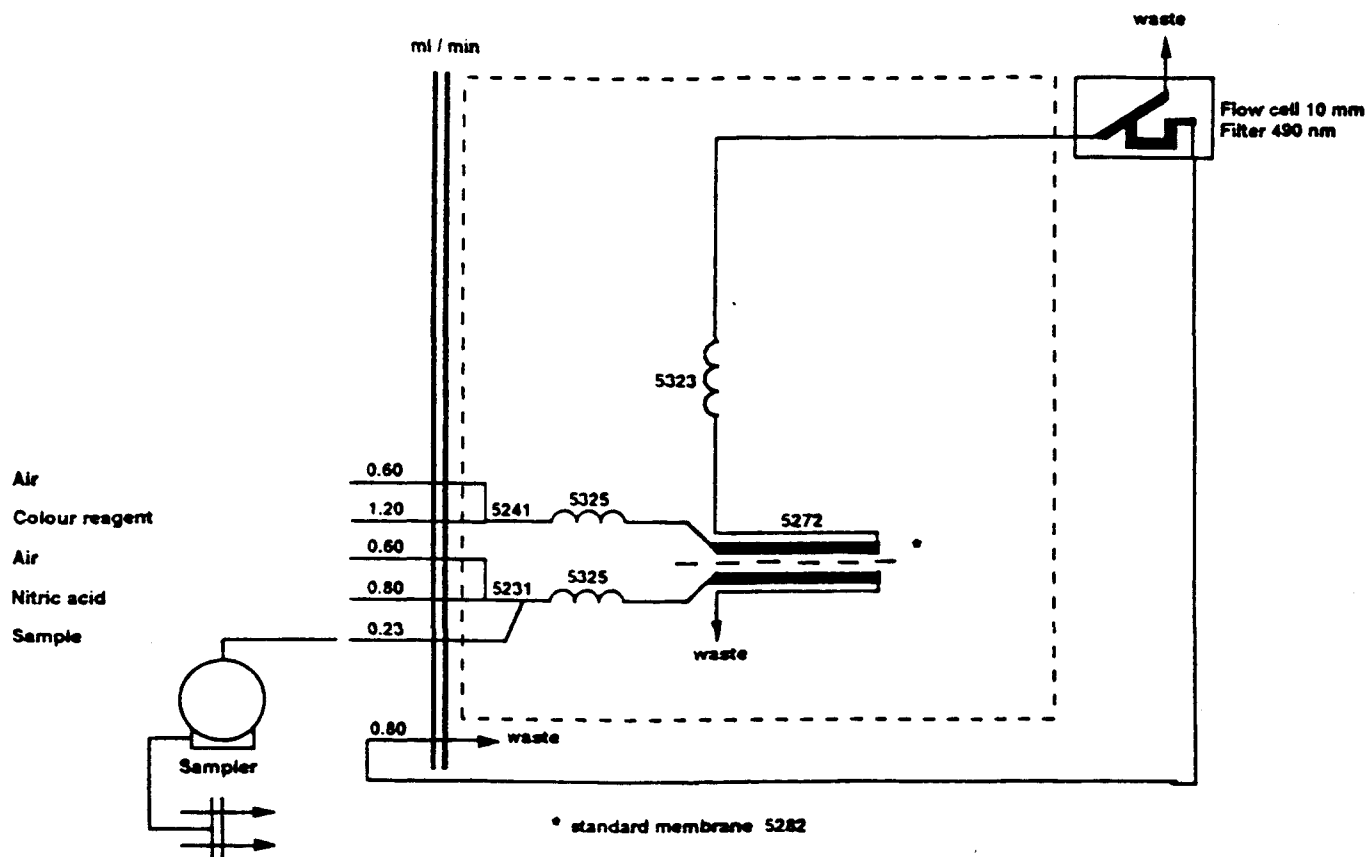
 versie : 1

datum : 20-11-1992

 voor akkoord :

pagina : 2 van 4

FLOW DIAGRAM



 geschreven door : C.W. van Elderen

onderwerp : C1-XX02

versie : 1

datum : 20-11-1992

voor akkoord :

pagina : 4 van 4

3.05.a. CHLORIDEBEPALING IN GEWAS VIA TITRIMETRIE

3.05.1. Onderwerp.

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het chloridegehalte van gedroogd gewas met behulp van potentiometrie/titrimetrie.

3.05.2. Toepassing.

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten gedroogde gewasmonsters. In het algemeen kunnen chloridegehalten vanaf 1 mmol/kg luchtdroog gewas bepaald worden.

3.05.3. Principe.

Door extractie van het gewasmonster met water wordt chloride in oplossing gebracht. Chloride wordt potentiometrisch bepaald via een neerslagtitratie met zilvernitraat. Salpeterzuur wordt toegevoegd om betere neerslagcondities te creëren.

3.05.4. Reagentia.

Salpeterzuur, 0,3 mol/l.

- verdun 20 ml salpeterzuur, 65 % geconcentreerd pa. tot 1 liter met water.

Natriumchlorideoplossing, 1000 mg/l.

- droog ca. 600 mg natriumchloride pa. 2 uur bij 105° Celcius.
weeg daarvan 500,0 mg af en los dit op in ca. 200 ml water, spoel over in een maatkolf van 500 ml en vul aan met water.

Zilvernitraatoplossing, 0,010 mol/l.

- los 1,700 g zilvernitraat pa. op in ca. 200 ml water, spoel over in een maatkolf van 1 liter en vul aan met water.

3.05.5. Apparatuur.

Titroprocessor Metrohm.

- bestaande uit :
 - titrator E 526
 - control unit 664
 - dosimat 665
 - roermotor E 549
 - netspanningsverdeler 550 S
 - printer Epson P-40
 - zilvercombi-electrode nr. 6.0404.100 (NC)

geschreven door : W.R. van de Woestijne onderwerp : Cl-XX02a

versie : 1 datum : 02-07-1990

voor akkoord : pagina : 1 van 3

3.05.6. Werkwijze.

3.05.6. a. voorbehandeling monsters.

- Weeg 100 mg luchtdroog gewas af in een 100 ml bekeerglas.
- Voeg 40 ml salpeterzuur 0,3 mol/l toe.
- Meng goed en zorg ervoor dat al het gewas bevochtigd is.

3.05.6. b. meetmethode.

- Zet de titroprocessor en de printer aan.
- Plaats het opzetstuk met de zilvernitraatoplossing 0,010 mol/l op de dosimat 665.
- Sluit de zilvercombi-electrode aan op de titrator E 526 en laat een half uur stabiliseren in een oplossing van 0,3 mol/l salpeterzuur.
- Bepaal het equivalentiepunt van de titratie.
- Pipetteer hiervoor 5,00 ml natriumchlorideoplossing in een 100 ml bekeerglas en voeg 40 ml salpeterzuur 0,3 mol/l toe.
- Titreer in kleine stappen en noteer na elke toevoeging het getitreerde volume en de mV-waarde van de titrator.
- Bereken het equivalentiepunt volgens de methode van de tweede afgeleide (zie bijlage).
- Stel het aantal mV van het equivalentiepunt als eindpunt in op de titrator.
- Titreer nu twee blanco's (40 ml salpeterzuur, 0,3 mol/l).
- Titreer nu de monsters en bereken het chloridegehalte.

3.05.7. Berekening.

- Bereken de titer van de zilvernitraatoplossing volgens de volgende formule :

$$t = \frac{A}{58,5 * 200 * (V - V_0)}$$

waarbij : t = titer van de zilvernitraatoplossing in mol/l.
 A = concentratie natriumchlorideoplossing in mg/l.
 V = volume getitreerd voor de natriumchlorideopl. in ml.
 V₀ = volume getitreerd voor de blanco.

- Bereken het chloridegehalte van het monster volgens de volgende formule :

$$x = (V - V_0) * t * 10.000 * V_f$$

x = gehalte chloride in het monster in mmol per kg stoofdroog gewas
 V = aantal ml's zilvernitraat getitreerd voor het monster
 V₀ = aantal ml's zilvernitraat getitreerd voor de blanco
 t = titer van het zilvernitraat in mol/l
 V_f = correctiefactor voor het vochtgehalte van het monster

- De gehalten opgeven in gehele getallen.

 geschreven door : W.R. van de Woestijne onderwerp : C1-XX02a

 versie : 1 datum : 02-07-1990

 voor akkoord : pagina : 2 van 3
